

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-273314

(P2004-273314A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B

5 H 0 2 6

C 2 2 C 19/03

C 2 2 C 19/03

M

C 2 2 C 45/04

C 2 2 C 45/04

Z

C 2 2 F 1/10

C 2 2 F 1/10

A

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-63662 (P2003-63662)

(22) 出願日 平成15年3月10日(2003.3.10)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 固体高分子形燃料電池システム技術開発事業/固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業/金属ガラスを用いた固体高分子形燃料電池の要素技術研究(高性能セパレータの開発)に係る委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地

川内住宅11-806

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

(72) 発明者 清水 孝純

愛知県名古屋市中区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 藤田 雄一郎

愛知県名古屋市中区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

最終頁に続く

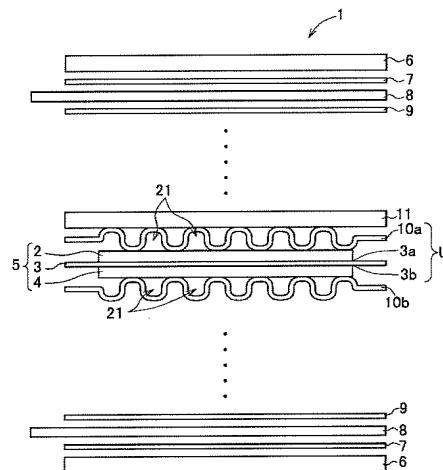
(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属セパレータ、燃料電池用金属セパレータの製造方法及び燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 十分な耐食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用セパレータとその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の燃料電池用セパレータ10a、10bは、結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有したNi基アモルファス金属材料により板状に形成され、燃料電池の高分子固体電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層したとき、電極層との間にガス拡散層を形成する凹部21が当該板面に形成されてなる。該凹部21は、上記Ni基アモルファス金属材料からなる金属素材に、ガラス遷移温度以上であって結晶化温度よりも低い過冷却液体温度域にて塑性加工を施すことにより形成される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有したNi基アモルファス金属材料により板状に形成され、燃料電池の高分子固体電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層したとき、前記電極層との間にガス拡散層を形成する凹部が当該板面に形成されてなることを特徴とする燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項2】

前記凹部が、前記Ni基アモルファス金属材料からなる板材の板厚方向の屈曲に基づいて形成されたものである請求項1記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項3】

前記板材の板厚が0.02mm以上0.2mm以下である請求項1又は請求項2に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項4】

前記Ni基アモルファス金属材料は、前記結晶化温度と前記ガラス遷移温度との差が30℃以上である請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項5】

前記Ni基アモルファス金属材料は、Nb、Ti、Zr、Hf、Co、Fe及びBの1種又は2種以上を副成分として含有する請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項6】

前記Ni基アモルファス金属は、  
Ni含有率が50原子%以上65原子%以下とされ、  
Nb含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、  
Zr、Ti及びHfの1種以上よりなる金属成分M1の合計含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、  
Nbと前記金属成分M1との合計含有率が35原子%以上42原子%以下とされてなる請求項5記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項7】

前記Ni基アモルファス金属は、Co、Fe、Cu、Pdの1種以上よりなる金属成分M2を、合計にて15原子%以下の範囲内で含有し、かつ、Nbと前記金属成分M1と前記金属成分M2との合計含有率が35原子%以上50原子%以下とされてなる請求項6記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項8】

結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有したNi基アモルファス金属により板状に形成された金属素材に、前記ガラス遷移温度以上であって前記結晶化温度よりも低い過冷却液体温度域にて塑性加工を施すことにより、燃料電池の高分子固体電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層したとき、前記電極層との間にガス拡散層を形成する凹部を前記素材の前記板面に形成することを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

## 【請求項9】

前記Ni基アモルファス金属として、前記結晶化温度と前記ガラス遷移温度との差が30℃以上であるものを使用し、前記塑性加工を前記過冷却液体温度域であって前記結晶化温度よりも20℃以上低い温度にて実施する請求項8記載の燃料電池用金属セパレータの製造方法。

## 【請求項10】

前記塑性加工を金型プレス加工又は溶湯鍛造加工により行なう請求項9記載の燃料電池用金属セパレータの製造方法。

## 【請求項11】

高分子固体電解質膜と、その第一主表面を覆う第一電極層と、同じく第二主表面を覆う第

10

20

30

40

50

二電極層と、請求項1記載の燃料電池用金属セパレータとして前記第一電極層上に積層されるとともに、前記凹部により燃料ガス用のガス拡散層を形成する第一セパレータと、請求項1記載の燃料電池用金属セパレータとして前記第二電極層上に積層されるとともに、前記凹部により酸化剤ガス用のガス拡散層を形成する第二セパレータと、を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項12】

前記燃料電池用金属セパレータを構成する前記Ni基アモルファス金属が、Nb、Ti、Zr、Hf、Co、Fe及びBの1種又は2種以上を副成分とするNi基アモルファス金属よりなる請求項11記載の燃料電池。

【請求項13】

前記燃料電池用金属セパレータを構成する前記Ni基アモルファス金属が、Ni含有率が50原子%以上65原子%以下とされ、Nb含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Zr、Ti及びHfの1種以上よりなる金属成分M1の合計含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Nbと前記金属成分M1との合計含有率が35原子%以上42原子%以下とされてなる請求項12記載の燃料電池。

【請求項14】

前記高分子固体電解質膜が、スルホン酸基を有する高分子材料により構成されてなる請求項12または請求項13に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用金属部材とその製造方法及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】

特開2001-68129号公報

【特許文献2】

特開2000-021418号公報

【特許文献3】

特開平10-228914号公報

【特許文献4】

特開2002-373673号公報

【0003】

従来、固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池及び熔融炭酸塩形燃料電池等、種々の燃料電池が提案されている。これらのうち固体高分子形燃料電池は高分子固体電解質膜を使用するものであり、低温動作が可能であり、小型化及び軽量化も容易なので、燃料電池自動車等への搭載用として検討されている。具体的には、プロトンを輸送するための高分子固体電解質膜を一对の電極層により挟んで単位電池を形成するとともに、該電極層の表面に燃料ガス（水素ガス）あるいは酸化剤ガス（空気）の拡散層を形成するためのセパレータを積層配置する。該セパレータの板面には、電極層との間にガス拡散層を形成する凹部が形成される。また、セパレータは、単位電池の電極層から出力を取り出す導電経路を兼ねるため、全体が導電性の材料で構成される必要がある。

【0004】

従来、該セパレータの材質としては、カーボンを主体とするものが用いられてきた。上記のごとく、燃料電池用のセパレータは、ガス拡散層形成用に複雑な凹凸を板面に形成する必要がある。従って、その形状加工を固体カーボン素材からの削り出しで行なうのは、製造効率を考慮すれば全く現実的でない。従って、従来は、カーボン粉末に熱可塑性樹脂などの高分子材料からなるバインダを配合し、射出成形等で望みの形状を得るようにしてい

10

20

30

40

50

た。しかし、このようにして得られるカーボン製のセパレータは、絶縁性のバインダーを相当量含有するため導電性に乏しく、内部抵抗が増大しやすいため、多数（例えば100個以上）の単位電池を積層して用いる場合には、電流取出効率が著しく低下する問題がある。また、燃料電池の小型化薄型化を図る場合、セパレータの厚さもなるべく小さくすることが望ましいが、上記のカーボンセパレータは強度に乏しく、2～3mm程度が厚さ縮小の限界であった。

#### 【0005】

そこで、加工性と導電性及び強度を両立させるために、セパレータを金属にて形成する燃料電池構造が種々提案されている（例えば特許文献1～4）。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、高分子固体電解質膜を用いる燃料電池においては、プロトン導電性を示す高分子固体電解質として、スルホン酸基など強酸性を示す官能基を有した高分子材料が使用されており、高分子材料に含浸されている水分とともに酸性成分が染み出して、セパレータを酸アタックする問題がある。カーボンセパレータは耐食性の観点においては非常に良好であるが、上記のごとく導電性や強度の点で問題がある。

#### 【0007】

他方、上記特許文献に例示された金属セパレータは、例えば特許文献1～3に開示されたものは、SUS316等のステンレス鋼を用いるものであり、強酸性環境、特に硫酸酸性環境での耐食性が十分でなく、セパレータの腐食進行に伴い内部抵抗が経時的に増加しやすい問題がある。上記特許文献1～3では、ステンレス鋼製の板材にさらにAu等の貴金属メッキを施して、耐食性を補う工夫がなされているが、効果は必ずしも十分ではなく、当然、メッキ工程が必要な分だけ製造コストが高騰しやすい難点がある。他方、特許文献4に開示された金属セパレータはMo板で構成されているが、加工が困難である上、耐食性もMo板単体では不十分であるため、表面にMo窒化膜の形成が必須になるなど、構造の複雑化と製造コストの高騰が避け難い。

#### 【0008】

本発明の課題は、十分な耐食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用金属セパレータとその製造方法、及びそれを用いた燃料電池を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段を及び作用・効果】

上記の課題を解決するために本発明の燃料電池用金属セパレータは、結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有したNi基アモルファス金属材料により板状に形成され、燃料電池の高分子固体電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層したとき、電極層との間にガス拡散層を形成する凹部が当該板面に形成されてなることを特徴とする。

#### 【0010】

また、本発明の燃料電池は、

高分子固体電解質膜と、その第一主表面を覆う第一電極層と、同じく第二主表面を覆う第二電極層と、請求項1記載の燃料電池用金属セパレータとして第一電極層上に積層されるときとともに、凹部により燃料ガス用のガス拡散層を形成する第一セパレータと、請求項1記載の燃料電池用セパレータとして第二電極層上に積層されるときとともに、凹部により酸化剤ガス用のガス拡散層を形成する第二セパレータと、を有することを特徴とする。

#### 【0011】

さらに、本発明の燃料電池用金属セパレータの製造方法は、

結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有したNi基アモルファス金属材料により板状に形成された金属素材に、ガラス遷移温度以上であって結晶化温度よりも低い過冷却液体温度域にて塑性加工を施すことにより、燃料電池の高分子固体電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層したとき、電極層との間にガ

10

20

30

40

50

ス拡散層を形成する凹部を素材の板面に形成することを特徴とする。

#### 【0012】

なお、本発明において「Ni基アモルファス材料」とは、最も重量含有率の高い金属元素がNiであり、かつ、材料組織における非晶質相（アモルファス相）の占める割合が50体積%以上である材料をいう。さらに、ガラス遷移温度は、JIS：H7101に規定された示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry：DSC、加熱速度：毎分40℃）による加熱曲線に現れる最初の吸熱ピークにより、また、結晶化温度は、同じく最初の発熱ピークにより、それぞれ、測定により得られるDSC曲線のベースラインの延長線と、ピークの最大傾斜線の延長との交点として決定する。

#### 【0013】

上記本発明によると、燃料電池用の金属セパレータを、結晶化温度が500℃以上であって、該結晶化温度 $T_x$ よりも低温側にガラス遷移温度 $T_g$ を有したNi基アモルファス金属材料により板状に形成する。Ni基アモルファス金属材料は、室温では一般に変形抵抗が高く、また延性にも乏しいので、塑性加工には不向きと考えられている。しかし、本発明で採用するNi基アモルファス金属材料のように、結晶化温度が500℃以上と比較的高く、かつ、その結晶化温度よりも低温域にガラス遷移温度 $T_g$ が生ずる材料の場合、該ガラス遷移温度 $T_g$ と結晶化温度 $T_x$ との間の温度域（以下、過冷却液体領域という）において材料の変形抵抗が大幅に下がり、塑性流動性が良好となる。その結果、薄板で複雑な凹凸形状を有した燃料電池用金属セパレータであっても、塑性加工により極めて能率的に製造することができる。この原因としては、過冷却液体領域において、材料が結晶相へ移行するための前駆現象として金属原子間の結合が緩まり、非晶質相の粘性が低下することが考えられる。そして、本発明においては、そのようなアモルファス金属材料をNi基材料として構成するため、従来のステンレス鋼（例えばJIS：SUS316）やMo系金属材料と比較して耐食性も極めて良好であり、特に硫酸酸性下においても腐食が進行しにくくなるので、セパレータの耐久性が高められ、電池の内部抵抗の経時的な増加を効果的に抑制できる。

#### 【0014】

本発明の製造方法においては、上記のNi基アモルファス金属材料により板状に形成された金属素材に、ガラス遷移温度以上であって結晶化温度よりも低い過冷却液体温度域にて、一種の温間塑性加工を施す。加工形態としては、金型プレス加工を板状の固体素材に施す方法を例示できる。また、別法としては、溶湯を鍛造用金型に流し込み、金型との接触により溶湯を急凝固してアモルファス化しつつ、さらに、凝固後のアモルファス材料の温度が過冷却液体温度域にある間に、その場で鍛造加工を施して所望のセパレータ形状を得る溶湯鍛造加工を適用することもできる。いずれも、切削などの除去加工を伴わないため材料歩留まりが高く、しかも、冷却液体温度域にて流動性を増した材料を金型面形状に良好に追従させることができる。その結果、深い凹凸形状を形成する際にも応力集中等による加工欠陥が生じにくく、また、金型面を平滑化しておくことで、仮に板素材の段階で面荒れしていた材料であっても、研磨等の面倒な後処理なしに平滑な加工面を簡単に得られる利点もある。この場合、平滑な面とは、例えばJIS：B0601に規定の方法により測定される算術平均粗さ $R_a$ が1 $\mu\text{m}$ 以下の面のことである。

#### 【0015】

特に、凹部を、アモルファス金属材料からなる板材の板厚方向の屈曲に基づいて形成するセパレータの構成を採用すれば、急冷薄帯等として得られたアモルファス金属材料の板材に上記のような金型プレス加工や溶湯鍛造加工を施すことにより、簡単に製造することができる。

#### 【0016】

また、当然のことながら、Ni基アモルファス金属材料からなる本発明のセパレータは、カーボン製の従来のセパレータと比較して高強度であり、カーボン製セパレータよりも薄肉に加工することも容易である。この場合、セパレータに用いる板材の板厚は、0.02

10

20

30

40

50

mm以上0.2mm以下とすることが望ましい。板厚が0.02mm未満ではピンホール等の発生のためにセパレータのガス遮断機能が不十分となる場合があり、0.2mmを超える厚さを採用した場合は、材慮コストが高くなり、コスト低減の観点において既存技術（例えば従来のカーボン系のセパレータ）に対するメリットが乏しくなることがある。

#### 【0017】

次に、本発明にて採用するNi基アモルファス金属材料は、結晶化温度とガラス遷移温度との差が30℃以上であるものを用いることが望ましい。また、これを用いてセパレータを塑性加工により製造する場合、該塑性加工を過冷却液体温度域であって結晶化温度よりも20℃以上低い温度にて実施することが望ましい。

#### 【0018】

アモルファス金属材料は、高温での液体的な構造を、急冷により室温下でも維持できるようにしたものであるが、その構造はあくまで準安定的なものであり、特に、過冷却液体温度域では、材料を該過冷却液体温度域のある温度に保持した場合、一定の潜伏期間を経て安定相である結晶相に転移を起こす。この潜伏期間は、温度が結晶化温度に近づくほど短くなる。従って、過冷却液体温度域で温間加工を行なう場合、加工温度が結晶化温度に近づきすぎると、必要な加工が完了する前に材料が結晶化してしまい、変形抵抗が増大したり延性の低下が引き起こされたりし、加工割れやクラックなどの不具合を生じやすくなる。本発明者らはNi基アモルファス金属材料について鋭意検討した結果、過冷却液体温度域にて加工温度を結晶化温度よりも少なくとも20℃以上（望ましくは30℃以上）低温側に設定すれば、結晶化に至る潜伏期間が十分長くなり、加工に適した低粘性のアモルファス相状態を加工完了に至るまで余裕を持って確保することができるようになる。この場合、加工温度を結晶化温度よりも20℃以上低い加工温度を、過冷却液体温度域にて確実に設定できるようにするために、材料加熱の温度制御の誤差を考慮して、結晶化温度とガラス遷移温度との差を30℃以上確保するようにする。

#### 【0019】

燃料電池用金属セパレータを構成するNi基アモルファス金属材料は、具体的には、Nb、Ti、Zr、Hf、Co、Fe及びBの1種又は2種以上を副成分として含有するものを使用することが、アモルファス材料の温間塑性加工に適した過冷却液体温度域を十分広く確保し、かつ、耐食性が良好な材料を実現する上で有利である。より具体的には、上記Ni基アモルファス金属は、Ni含有率が50原子%以上65原子%以下とされ、Nb含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Zr、Ti及びHfの1種以上よりなる金属成分M1の合計含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Nbと金属成分M1との合計含有率が35原子%以上42原子%以下とされてなるものを採用することができる。該合金は、強酸性雰囲気、特に硫酸酸性雰囲気下での耐食性に優れ、燃料電池用のセパレータ材料として極めて好適である。

#### 【0020】

上記合金において、Nbは、非晶質を形成する基本となる元素であり好ましくは15原子%以上25原子%以下の範囲で含有させる。Nb含有量がこの範囲を外れた場合、非晶質を形成するための溶湯の冷却速度が極端に大きくなって、非晶質化が困難となる場合がある。また、Zr、Ti及びHfの1種以上よりなる金属成分M1は、Ni-Nb系合金の非晶質形成能を大幅に高める効果を有する。金属成分M1の合計含有量が10原子%未満では、非晶質形成能の向上効果が顕著でなくなる場合がある。また、金属成分M1の合計含有量が28原子%を超えると、冷却速度を相当高めても非晶質形成が困難になる場合がある。非晶質相の形成量が不十分になると、加工性が低下するばかりでなく、得られる金属セパレータの耐食性、特に硫酸酸性下での耐食性を十分に向上できなくなる不具合につながる。

#### 【0021】

また、Nbと上記金属成分M1との合計含有量は35原子%以上42原子%以下とするのがよい。該合計含有量が42原子%を超えると、30℃以上の過冷却液体温度域が得られなくなり、燃料電池用の複雑形状のセパレータを温間塑性加工により形成することが困難

10

20

30

40

50

になる場合がある。一方、Nbと上記金属成分M1との合計含有量が35原子%未満になると、非晶質形成が困難になる場合がある。

なお、上記のNi基アモルファス金属は、Co, Fe, Cu, Pdの1種以上よりなる金属成分M2を、合計にて15原子%以下の範囲内で含有し、かつ、Nbと金属成分M1と金属成分M2との合計含有率が35原子%以上50原子%以下とされてなるものとすることができる。Niは、15原子%まではCo, Fe, Cu, Pdによって置換しても過冷却液体領域の広さは、ほとんど変わらず30~70℃であるが、15原子%を超えると過冷却液体領域が30℃未満となり、非晶質形成能が低下する場合がある。また、Nbと金属成分M1と金属成分M2との合計含有率が35原子%未満では非晶質形成が困難になる場合があり、50原子%を超えると30℃以上の過冷却液体温度域が得られなくなる場合がある。

10

#### 【0022】

本発明にて使用するNi基アモルファス金属材料は、熔融状態から公知の単ロール法あるいは双ロール法により板状（薄带状）の素材を得ることができる。この場合、冷却速度は、例えば $10^4$ ℃/秒~ $10^6$ ℃/秒程度の範囲で設定することが望ましく、ロールの冷却能（水冷銅ロールが特に望ましい）と回転速度に応じて、周知の方法により調整が可能である。なお、急冷薄帯を得る代わりに、前述の溶湯鍛造法を用いることもできる。

#### 【0023】

本発明の燃料電池においては、プロトン導電性を高めるために、高分子固体電解質膜を、スルホン酸基を有する高分子材料により構成することが望ましい。特に、高分子固体電解質膜自体の耐薬品性を向上させる観点から、スルホン酸基を有するフッ素樹脂を採用するとなお望ましい。この場合、スルホン酸基の由来した硫酸酸性成分が水分とともに溶出しやすくなるが、本発明においては、セパレータをNi基アモルファス金属材料（特に、Ni含有率が50原子%以上65原子%以下とされ、Nb含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Zr, Ti及びHfの1種以上よりなる金属成分M1の合計含有率が10原子%以上28原子%以下とされ、Nbと金属成分M1との合計含有率が35原子%以上42原子%以下とされてなるもの）が、硫酸酸性雰囲気下での耐食性において非常に良好であるため、金属セパレータの腐食による内部抵抗の経時的増加も十分に抑制され、長期にわたって良好な発電能力を維持できるので、例えば自動車用電源としても好適に採用可能である。なお、スルホン酸基を有する高分子材料としては、市販品であればNAFION（商標名）を代表的なものとして例示でき、また、特開2002-313355号、特開平10-40737号あるいは特開平9-102322号に開示されたものも使用できる。

20

30

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の燃料電池の一例を積層形態にて模式的に説明するものである。該燃料電池1は、高分子固体電解質膜3を採用した固体高分子形燃料電池である。具体的に、高分子固体電解質膜3はスルホン酸基を含むフッ素樹脂にて形成され、これを挟む形で対の電極層2, 4を有し、該高分子固体電解質膜3と電極2, 4とによりなる単位電池本体5を有する。具体的には、高分子固体電解質膜3の第一主表面3aを覆う第一電極層2と、同じく第二主表面3bを覆う第二電極層4と、本発明の燃料電池用金属セパレータとして構成され、第一電極層2上に積層されるとともに、凹部21により燃料ガス用のガス拡散層を形成する第一セパレータ10aと、本発明の燃料電池用金属セパレータとして構成され、第二電極層4上に積層されるとともに、凹部21により酸化剤ガス用のガス拡散層を形成する第二セパレータ10bとを有する。なお、単位電池本体5とセパレータ10との間に、燃料ガス及び酸化剤ガスのリークを防止するために、ガスケットが配置されるが、図1では省略している。

40

#### 【0025】

図2は、セパレータ10a, 10bの概略を示すものである。図2(a)に示すように、

50

セパレータ 10 a, 10 b は板状に形成され、その主表面に、凸凹が形成されており、凸部 14 の先端側が電極に接触する形態となっている。他方、凹部 21 は電極層 2, 4 (図 1) との間にガス流通路を兼ねたガス拡散層を形成する。本実施形態では、凹部 21 は、凸部 14 に挟まれた蛇行溝形態で二形成され、その両端がガス入口 22 及びガス出口 23 とされる。

#### 【0026】

図 1 に戻り、単位電池本体 5 とセパレータ 10 とを単位セル U として、この単位セル U が冷却水流通基板 11 を介して、複数積層されて燃料電池スタック 1 とされる。単位セル U はたとえば 50 ~ 400 個程度積層され、その積層体の両端に、単位セル U と接触する側から、導電性シート 9、集電板 8、絶縁シート 7 及び締め付け板 6 がそれぞれ配置されて、燃料電池スタック 1 とされる。集電板 8 と複数のセパレータ 10 とは直列に接続され、複数の単位電池本体 5 からの電流が集められることになる。

10

#### 【0027】

セパレータ 10 a, 10 b は、結晶化温度が 500℃ 以上であって、該結晶化温度よりも低温側にガラス遷移温度を有した Ni 基アモルファス金属材料により板状に形成されている。電極層 2, 4 との間にガス拡散層を形成する凹部 21 は、上記の Ni 基アモルファス金属材料からなる板材の板厚方向の屈曲に基づいて形成されたものである。板材の板厚は 0.02 mm 以上 0.2 mm 以下である。

#### 【0028】

本実施形態において、セパレータ 10 a, 10 b に用いる Ni 基アモルファス金属材料は、結晶化温度とガラス遷移温度との差が 30℃ 以上のものが使用され、例えば、Nb、Ti、Zr、Hf、Co、Fe 及び B の 1 種又は 2 種以上を副成分として含有するものである。具体的には、本実施形態で使用する Ni 基アモルファス金属は、Ni 含有率が 50 原子% 以上 65 原子% 以下とされ、Nb 含有率が 10 原子% 以上 28 原子% 以下とされ、Zr、Ti 及び Hf の 1 種以上よりなる金属成分 M1 の合計含有率が 10 原子% 以上 28 原子% 以下とされ、Nb と金属成分 M1 との合計含有率が 35 原子% 以上 42 原子% 以下とされたものであり、必要に応じて Co、Fe、Cu、Pd の 1 種以上よりなる金属成分 M2 を、合計にて 15 原子% 以下の範囲内で含有させることができる。この場合、Nb と金属成分 M1 と金属成分 M2 との合計含有率は、35 原子% 以上 50 原子% 以下とされる。

20

#### 【0029】

以下、セパレータ 10 a (10 b) の製造方法について説明する。

図 3 に示すように、所期の組成となるように合金原料を配合し、ルツボ 41 を用いて高周波誘導溶解炉等の溶解炉 40 内にて原料を溶解することにより溶湯 42 とする。次に、図 3 の下方左側に示すように、この溶湯 42 を、溶湯供給ノズル 43 を経て、回転する急冷ロール 44 の上に直接噴出させ、急冷凝固して Ni 基アモルファス金属材料からなる薄帯 45 を得る (単ロール法: ロールは例えば Cu 製)。他方、図 3 の下方右側に示すように、2 つの急冷ロール 44, 44 間の隙間に溶湯 42 を噴出して薄帯 45 を得る双ロール法を採用してもよい。

30

#### 【0030】

次に、図 4 に示すように、得られた薄帯 45 を、予熱炉 50 により、材料のガラス遷移温度  $T_g$  より高く結晶化温度  $t_x$  より 30℃ 以上低い過冷却液体温度域に加熱し、カッター 53 にて切断した後、プレス用金型 51, 51 を有したプレス装置へ移送して、温間プレス加工を行なう。プレス加工は以下のようにして行なう。まず、図 5 の工程 1 に示すように、転写すべき凹凸パターン 51 a を有するプレス用金型 51, 51 の間に切断した薄帯 45 を配置する。そして、工程 2 に示すように、金型 51, 51 を相対的に接近させ、薄帯 45 を両金型 51, 51 間にて加圧する。材料は、過冷却液体温度域に加熱されることで粘性が低くなっており、該加圧により、金型の凹凸パターン 51 a に沿って容易に塑性流動し、凹凸パターンが転写される。そして、工程 3 に示すようにプレス用金型 51, 51 を離間させればセパレータ 10 a (10 b) が得られる。なお、急冷上がり薄帯 45 の表面は、工程 1 に拡大して示すように、算術平均粗さ  $R_a$  にて 1  $\mu m$  を超える程度に面

40

50



荒れしていることもある。しかし、金型 51 のプレス面を  $R_a$  にて  $1\mu\text{m}$  以下に平滑仕上げしておく、過冷却液体温度域への加熱により塑性流動が極めて良好となった薄帯 45 の表面も金型表面に倣う形で平滑化し、工程 3 に拡大して示すように、セパレータ 10a (10b) の表面を、算術平均粗さ  $R_a$  にて  $1\mu\text{m}$  以下に平滑に仕上げるができる。

#### 【0031】

また、図 6 は、溶湯鍛造加工を採用する場合の例である。この場合、工程 1 に示すように、溶湯 42 を、形成すべき凹凸に対応したキャビティ 61a を有する鍛造用金型の雌型 61f に流し込む。その後、直ちに雄型 61m を接近させ、鍛造を行なう。溶湯 42 は、雌型 61f 及び雄型 61m との接触により急冷凝固してアモルファス化し、さらに、凝固後のアモルファス材料の温度が過冷却液体温度域にある間に、雌型 61f 及び雄型 61m による加圧を継続すれば (工程 2)、キャビティ 61a に対応した形状の凹凸を有するセパレータ 10a (10b) が得られる (工程 3)。

10

#### 【0032】

図 7 は、各種材料により形成したセパレータのアノード分極曲線を示す。▲1▼は Ni-15 原子% Nb-15 原子% Ti-10 原子% Zr の組成を有する Ni 基アモルファス金属材料の、▲2▼は▲1▼の Ni を 5 原子% だけ Fe にて置換した Ni 基アモルファス金属材料の結果をそれぞれ示す。なお、いずれの材料も、 $1200^\circ\text{C}$  にて溶解し、溶湯供給ノズルに形成された幅 0.3mm、長さ 20mm のスリットから、直径 300mm、回転周速 20m/秒の水冷銅ロールに供給することにより、単ロール法にて急冷薄帯としている (厚さ: 約  $60\mu\text{m}$ 、推定冷却速度:  $10^5^\circ\text{C}/\text{秒}$ )。また、比較のため、黒鉛製 (G347B) のセパレータ (▲3▼) 及びステンレス鋼製 (SUS316) のセパレータについても同様の測定を行なった。この結果によると、本発明の実施例である▲1▼及び▲2▼のセパレータは、ステンレス鋼製の比較例のセパレータ (▲3▼) と比較して、不動態化する電位域が大幅に広く、不動態域での腐食電流値も非常に低く、黒鉛製セパレータ (▲4▼) と比較しても遜色ないか、あるいはさらに良好な結果を示している。

20

#### 【0033】

なお、DSC 測定から、▲1▼の材料のガラス遷移温度  $T_g$  は  $550^\circ\text{C}$ 、結晶化温度  $T_x$  は  $617^\circ\text{C}$  (従って、過冷却液体温度域は  $67^\circ\text{C}$ )、さらに▲2▼の材料のガラス遷移温度  $T_g$  は  $527^\circ\text{C}$ 、結晶化温度  $T_x$  は  $576^\circ\text{C}$  (従って、過冷却液体温度域は  $49^\circ\text{C}$ ) であることを確認している。そして、前者は、 $T_x$  より  $57^\circ\text{C}$  低い  $560^\circ\text{C}$  にて、後者は  $T_x$  より  $36^\circ\text{C}$  低い  $540^\circ\text{C}$  にて、温間プレス加工により、図 2 に示す形状のセパレータに簡単に加工できた。

30

#### 【0034】

また、▲1▼の実施例セパレータと、▲4▼の比較例セパレータ (ステンレス鋼製) については、沸騰硫酸中に浸漬して、腐食速度を測定した (1 年あたりの厚さ減少量に換算)。後者は  $0.12\text{mm}/\text{年}$  程度の値となったのに対し、前者は  $0.4 \times 10^{-4}\text{mm}/\text{年}$  と、4 桁近くも腐食速度が小さく、硫酸酸性雰囲気中での耐食性にとりわけ優れており、スルホン酸基を含有するフッ素樹脂にて高分子固体電解質膜を用いる燃料電池に組み込んだ場合でも、良好な耐久性を期待できることがわかる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の燃料電池を積層形態にて模式的に示す図。

【図 2】図 1 の燃料電池に使用する本発明の金属セパレータの実施形態を示す平面図及び拡大断面図。

【図 3】本発明の金属セパレータの製造工程の第一例を示す説明図。

【図 4】図 3 に続く工程説明図。

【図 5】図 4 に続く工程説明図。

【図 6】本発明の金属セパレータの製造工程の第二例を示す説明図。

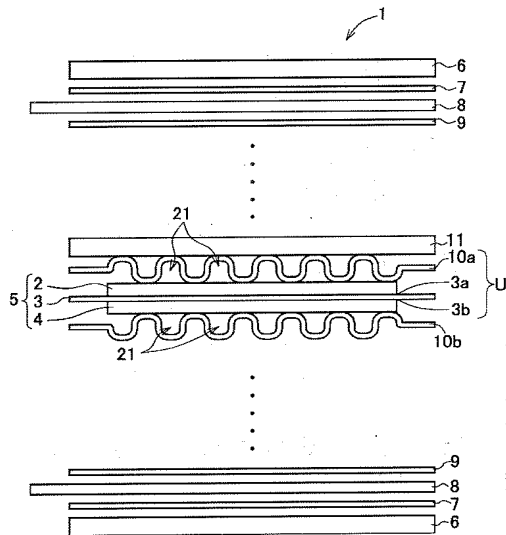
【図 7】本発明の金属セパレータのアノード分極曲線の測定例を、比較例とともに示すグラフ。

【符号の説明】

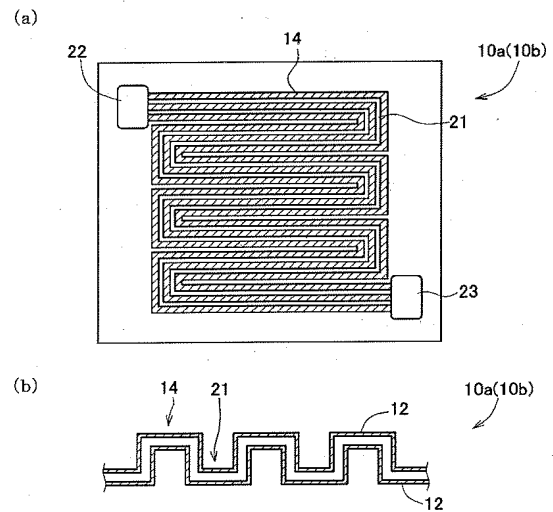
50

- 1 燃料電池
- 2 第一電極層
- 3 高分子固体電解質膜
- 4 第二電極層
- 10 a 第一セパレータ
- 10 b 第二セパレータ
- 21 凹部

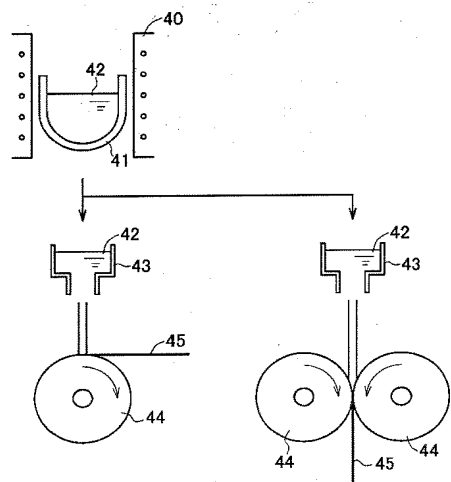
【図 1】



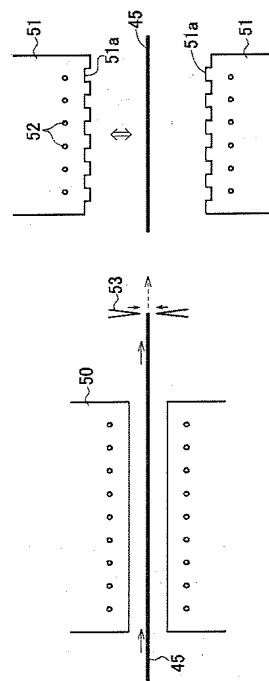
【図 2】



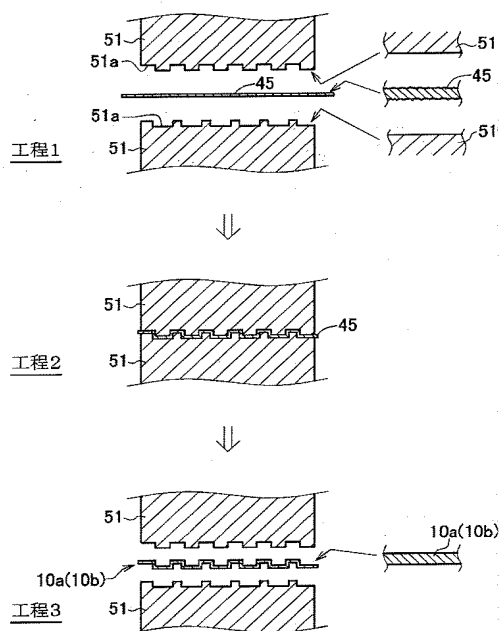
【 図 3 】



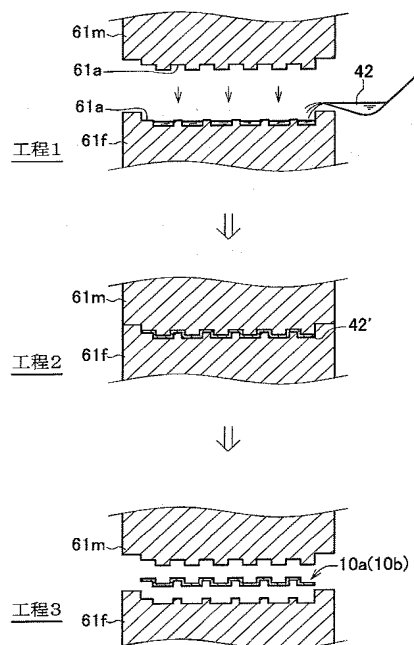
【 図 4 】



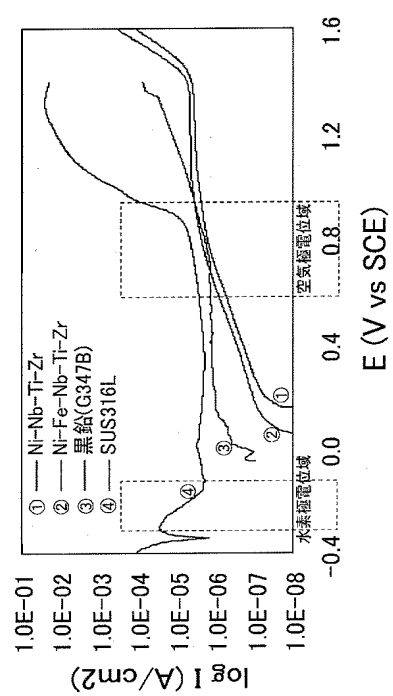
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

// C 2 2 F 1/00

C 2 2 F	1/00	6 0 8
C 2 2 F	1/00	6 1 1
C 2 2 F	1/00	6 2 2
C 2 2 F	1/00	6 2 3
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 4 0 C
C 2 2 F	1/00	6 6 1 C
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 5 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
C 2 2 F	1/00	6 9 2 B

(72)発明者 張 涛

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 東北大学金属材料研究所内

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 CC03 CC08 CX05 EE08 EE18 HH03  
HH05 HH08